

PAT-NO: JP02004063304A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004063304 A

TITLE: MANUFACTURING METHOD OF PROTECTION
MEMBRANE AND ORGANIC
EL ELEMENT

PUBN-DATE: February 26, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SARUWATARI, TETSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMADZU CORP	N/A

APPL-NO: JP2002220932

APPL-DATE: July 30, 2002

INT-CL (IPC): H05B033/10, C23C016/42 , H05B033/04 ,
H05B033/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a protection membrane with which a protection membrane having small residual stress and an excellent moisture-proof performance can be formed and which does not give thermal damages to the film-formed object.

SOLUTION: The protection membrane 5 covering the organic EL layer of an organic EL element has a three-layered structure made of a high-density silicon nitride membrane 52 having compressive stress and a low-density silicon nitride

membranes 51, 53 having tensile stress formed so as to clip it. Since the compressive stress layer and the tensile stress layer are alternately laminated, the residual stress of the whole protection membrane 5 is made reduced. As a result, the protection membrane 5 becomes hard to be peeled off. Furthermore, since it has a fine high-density silicon nitride membrane 52, the protection membrane 5 has an excellent moisture-proof performance. Furthermore, as the silicon nitride membranes 51-53 are formed by a high-density plasma CVD method, the film-forming temperatures can be made low and the thermal damages to the organic EL element can be reduced.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-63304

(P2004-63304A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/10

C23C 16/42

H05B 33/04

H05B 33/14

F1

H05B 33/10

C23C 16/42

H05B 33/04

H05B 33/14

テーマコード(参考)

3K007

4K030

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2002-220932(P2002-220932)

(22) 出願日

平成14年7月30日(2002.7.30)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(74) 代理人 100084412

弁理士 永井 冬紀

(72) 発明者 横渡 哲也

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB15 AB18 DB03

FA01 FA02 FA03

4K030 AA06 AA17 AA18 BA40 BB12

FA02 JA06 LA18

(54) 【発明の名称】 保護膜製造方法および有機EL素子

(57) 【要約】

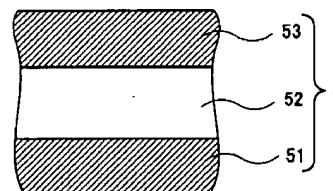
【課題】 残留応力が小さく、防湿性能に優れた保護膜を形成することができ、被成膜対象に熱的ダメージを与えない保護膜製造方法の提供。

【解決手段】 有機EL素子の有機EL層を覆う保護膜5は、圧縮応力を有する高密度なシリコン窒化膜52と、それを挟むように形成された引っ張り応力を有する低密度なシリコン窒化膜51、53とから成る3層構造を有している。このように圧縮応力層と引っ張り応力層とを交互に積層することにより、保護膜5全体の残留応力を低減することができる。その結果、保護膜5が剥離しにくくなった。また、緻密な高密度シリコン窒化膜52を有しているため、保護膜5は防湿性能に優れている。さらに、高密度プラズマCVD法によりシリコン窒化膜51～53を形成するようにしたので成膜温度の低温化が図れ、有機EL素子への熱的ダメージを低減することができる。

【選択図】

図2

【図2】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン窒化膜の多層膜から成る保護膜を高密度プラズマ C V D 法により形成する保護膜製造方法であって、

成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、圧縮応力を有するシリコン窒化膜と引っ張り応力を有するシリコン窒化膜とを交互に積層した保護膜を形成することを特徴とする保護膜製造方法。

【請求項 2】

シリコン窒化膜の多層膜から成り有機 E L 層を覆う保護膜を高密度プラズマ C V D 法により形成する有機 E L 素子の保護膜製造方法であって、

成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、圧縮応力を有するシリコン窒化膜と引っ張り応力を有するシリコン窒化膜とを交互に積層した保護膜を形成し、かつ、前記交互層の中の有機 E L 層と接触する層を引っ張り応力を有するシリコン窒化膜としたことを特徴とする有機 E L 素子の保護膜製造方法。

【請求項 3】

シリコン窒化膜の多層膜から成り有機 E L 層を覆う保護膜を高密度プラズマ C V D 法により形成する有機 E L 素子の保護膜製造方法であって、

成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、密度の異なるシリコン窒化膜を交互に積層した保護膜を形成すること特徴とする有機 E L 素子の保護膜製造方法。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかの保護膜製造方法により形成した保護膜で有機 E L 層を覆ったことを特徴とする有機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン窒化膜を積層して保護膜を形成する保護膜製造方法およびその保護膜を有する有機 E L 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、有機化合物を用いて電界発光により表示させる自発光型の表示素子、いわゆる有機エレクトロルミネセンス（以後有機 E L と呼ぶ）を利用した表示素子が活発に検討されている。有機 E L 表示素子は、従来の液晶表示素子と比べるといくつかの利点を有している。有機 E L 表示素子は自発光型素子であるため、液晶表示素子のようにバックライトを用いなくても表示が可能である。また、極めて構造が簡単のため薄く、小型・軽量の表示装置が可能である。さらに、表示に要する消費電力が小さく、携帯電話などの小型情報機器の表示装置に適している。

【0003】

有機 E L 素子の概略構成は、ITO (Indium-Tin-Oxide) による透明電極が形成された透明ガラス基板上に有機 E L 層を形成し、さらに、有機 E L 層の上に金属電極層を形成したものである。有機 E L 層には有機化合物であるトリフェニルジアミンなどが用いられるが、これらの有機化合物は水分や酸素と非常に反応しやすく、その反応によって表示不良が発生して有機 E L 素子の寿命を短縮させるという問題があった。

【0004】

そのため、有機 E L 層を防湿性高分子フィルムで被覆したり、有機 E L 層上にシリコンの酸化膜 (SiO_x) や窒化膜 (SiN_x) を形成したりして有機 E L 層を封止する構成がとられていた。水分や酸素に対する保護膜としてはシリコン窒化膜が適しており、特に、シリコン窒化膜中の Si₃N₄ の割合が高いほど膜が緻密になり保護膜として優れている。このシリコン窒化膜の成膜にはプラズマ C V D 法や E C R - C V D 法が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、プラズマCVD法により Si_3N_4 の割合が高い高密度で緻密なシリコン窒化膜を形成しようとする、300℃以上の温度で成膜する必要がある。しかしながら、有機EL層への熱的ダメージを考慮すると成膜を低温（約80℃以下）で行わなければならない。このような低温では上述した緻密なシリコン窒化膜を形成することができない。

【0006】

一方、高密度プラズマCVD（High density plasma CVD）法の一つであるECR-CVD法の場合には、高密度で緻密なシリコン窒化膜を低い成膜温度で形成することができる。ところが、高密度 SiN_x 膜は内部応力が高いという欠点を有している。上述したように有機EL層上には金属電極層が形成されているが、有機EL層が機械的に強固な膜ではないため、イメージ的には有機EL層上に金属電極層が浮いているような不安定な構造となっている。そのため、内部応力の高いシリコン窒化膜を形成すると、内部応力のために金属電極層が浮いた状態になったり、 SiN_x 膜自体が内部応力により剥離したりするという問題があった。

10

【0007】

本発明の目的は、残留応力が小さく、防湿性能に優れた保護膜を形成することができ、被成膜対象に熱的ダメージを与えない保護膜製造方法、および、その保護膜を有する有機EL素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

20

発明の実施の形態を示す図1、2に対応付けて説明する。

(1) 請求項1の発明は、シリコン窒化膜の多層膜から成る保護膜5を高密度プラズマCVD法により形成する保護膜製造方法であって、成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、圧縮応力を有するシリコン窒化膜52と引っ張り応力を有するシリコン窒化膜51、53とを交互に積層した保護膜5を形成することにより上述の目的を達成する。

(2) 請求項2の発明は、シリコン窒化膜の多層膜から成り有機EL層3を覆う保護膜5を高密度プラズマCVD法により形成する有機EL素子の保護膜製造方法であって、成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、圧縮応力を有するシリコン窒化膜52と引っ張り応力を有するシリコン窒化膜51、53とを交互に積層した保護膜5を形成し、かつ、前記交互層の中の有機EL層3と接触する層を引っ張り応力を有するシリコン窒化膜51としたことにより上述の目的を達成する。

30

(3) 請求項3の発明は、シリコン窒化膜の多層膜から成り有機EL層を覆う保護膜5を高密度プラズマCVD法により形成する有機EL素子の保護膜製造方法であって、成膜材料ガスに含まれる窒素ガス濃度を変えることにより、密度の異なるシリコン窒化膜51～53を交互に積層した保護膜5を形成することにより上述の目的を達成する。

(4) 請求項4の発明による有機EL素子は、請求項1～3のいずれかの保護膜製造方法により形成した保護膜5で有機EL層3を覆ったことにより上述の目的を達成する。

【0009】

なお、上記課題を解決するための手段の項では、本発明を分かり易くするために発明の実施の形態の図を用いたが、これにより本発明が発明の実施の形態に限定されるものではない。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、図を参照して本発明の実施の形態を説明する。図1は本願発明による有機EL素子の一実施の形態を示す図であり、有機EL素子の概略構成を示す断面図である。透明ガラス基板1には正孔の供給源としての陽極を構成する透明電極2が、所定のパターンで形成されている。通常、透明電極2には、ITO（Indium-Tin-Oxide）と呼ばれるインジウムとスズの酸化物が用いられる。

【0011】

50

透明電極 2 上には有機 E L 層 3 が設けられ、その有機 E L 層 3 上には陰極を構成する金属電極 4 が形成されている。金属電極 4 上には、金属電極 4 および有機 E L 層 3 を覆うように保護膜 5 が形成される。なお、金属電極 4 の引き出し部 4 a は保護膜 5 から露出している。金属電極 4 はマグネシウムと銀などとの合金やアルミニウムなどにより形成され、陰極として電子の供給源となる。

【0012】

電極 2、4 間に電圧を印加すると、透明電極 2 から有機 E L 層 3 へと正孔（ホール）が注入され、また、金属電極 4 からは電子が注入される。注入された正孔と電子とは有機 E L 層 3 内で再結合し、再結合時に有機材料を励起する。そして、有機材料が励起状態から基底状態に戻るときに蛍光が発生される。発生した光は透明ガラス基板 1 側から出射される。一般的には、上記反応が生じやすいように、有機 E L 層 3 は正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層から構成されている。なお、現在は、発生した光をガラス基板側から取り出しているが、将来的には破線のように反対側に取り出すことも検討されている。

10

【0013】

図 2 は保護膜 5 の断面の一部を拡大して示したものである。本実施の形態の保護膜 5 はシリコン窒化膜の 3 層構造を有しており、有機 E L 層側から順に第 1 シリコン窒化膜 5 1、第 2 シリコン窒化膜 5 2、第 3 シリコン窒化膜 5 3 が形成されている。シリコン窒化膜 5 1～5 3 は、いずれも E C R - C V D 法により成膜されたシリコン窒化膜（S i N x）である。

【0014】

E C R - C V D 法で S i N x 膜を成膜する場合には、成膜ガスとして基本的にはシラン（S i H₄）、窒素（N₂）、水素（H₂）を用いるが、成膜ガス中の窒素ガスの濃度を変えることによって S i N x 膜の密度を制御することができる。具体的には、成膜材料ガス中の窒素ガス濃度を高くすると高密度 S i N x 膜が形成され、逆に、窒素ガス濃度を低くすると低密度 S i N x 膜が形成される。

20

【0015】

ところで、S i N x 膜の内部応力は高密度のときは圧縮応力で、低密度のときは引っ張り応力となる。本実施の形態では、保護膜 5 を、高密度 S i N x 膜で形成された第 2 シリコン窒化膜 5 2 を低密度 S i N x 膜から成る第 1、第 3 シリコン窒化膜 5 1、5 3 で挟んだ 3 層構造とすることにより、保護膜 5 全体の残留応力を低下させるようにした。

30

【0016】

図 3 は E C R - C V D 装置の概略構成図である。E C R - C V D 装置はプラズマ生成室 1 5 と成膜室 1 6 とを有し、プラズマ生成室 1 5 にはマイクロ波導入窓 1 3 を介してマイクロ波導波管 1 1 が接続されている。プラズマ生成室 1 5 と成膜室 1 6 との間には、プラズマ引き出し開口 1 5 a が形成されている。マイクロ波導波管 1 1 の他端にはマイクロ波源 1 2 が接続されている。プラズマ生成室 1 5 の外側には励磁コイル 1 4 が配設されている。成膜室 1 6 の内部には成膜対象 1 7 を保持する基板ホルダ 1 8 が設けられており、被成膜対象 1 7 はプラズマ引き出し開口 1 5 a に対向するように配置される。

【0017】

成膜室 1 6 には、成膜ガス導入系 6 により窒素ガス（N₂）、シランガス（S i H₄）、水素ガス（H₂）が導入される。7 A、7 B、7 C はそれぞれ窒素ガス、シランガス、水素ガスを供給するガス供給源であり、各ガスの供給量はマスフローコントローラ 8 A～8 C およびバルブ 9 A～9 C によって制御される。成膜室 1 6 内は真空ポンプ 1 0 により排気される。

40

【0018】

成膜時には、マイクロ波源 1 2 で発生した 2.45 G H z のマイクロ波をプラズマ生成室 1 5 に導入するとともに、E C R 条件を満たす磁束密度 87.5 m T の磁場をコイル 1 4 により形成し、E C R 放電により活性な E C R プラズマをプラズマ生成室 1 5 内に発生させる。E C R - C V D 装置では、電子サイクロトロン共鳴現象によりマイクロ波のエネルギーがプラズマ中の電子に高効率で吸収されるため、通常のプラズマ C V D 法に比べ高密

50

度のプラズマが得られ、より低い温度（約 80℃ 以下）で成膜を行うことができる。

【0019】

プラズマ生成室 15 内の ECR プラズマ P は、励磁コイル 14 により形成される発散磁界によりプラズマ引き出し開口 15a を介してプラズマ生成室 15 から成膜室 16 へと引き出される。成膜室 16 内の成膜ガス（ N_2 、 SiH_4 、 H_2 ）は成膜室内に引き出された活性なプラズマによって分解・イオン化され、被成膜対象 17 の表面にシリコン窒化膜（ SiN_x 膜）が形成される。本実施の場合には、被成膜対象 17 は電極 2、4 および有機 EL 層 3 が形成された透明ガラス基板 1 である。

【0020】

図 2 に示す保護膜 5 を成膜する場合には、成膜室 16 に導入される窒素ガスの流量をマスフローコントローラ 8C で制御して、圧縮応力を有する高密度 SiN_x 膜（第 2 シリコン窒化膜 52）と引っ張り応力を有する低密度 SiN_x 膜（第 1、第 3 シリコン窒化膜 51、53）とをそれぞれ形成する。図 4 は、成膜時の窒素ガス流量と成膜された SiN_x 膜の内部応力との関係を示す図である。図 4 の縦軸は内部応力であり、単位は（ dyn/cm^2 ）である。内部応力はプラス符号の場合には引っ張り応力を、マイナス符号の場合には圧縮応力を表している。横軸は窒素ガス流量を表しており、単位は（ $sccm$ ）である。

【0021】

図 4 では SiN_x 膜の膜厚は 1（ μm ）であり、窒素ガス流量以外の成膜条件は、シランガス流量 = 14 $sccm$ 、水素ガス流量 = 1 $sccm$ 、成膜時の圧力 = 0.01 torr、マイクロ波パワー = 600 W である。図 4 から分かるように、窒素ガス流量を 50 $sccm$ から減少させると圧縮応力も減少し、窒素ガス流量が 20 $sccm$ よりも小さくなると圧縮応力から引っ張り応力へと変化している。

【0022】

例えば、同一成膜室 16 内でシリコン窒化膜 51～53 を成膜する場合には、まずマスフローコントローラ 8C により窒素ガス流量を 20 $sccm$ より小さく設定し、第 1 シリコン窒化膜 51 を成膜する。次に、窒素ガス流量を 20 $sccm$ より大きな値に設定し、安定状態になったならば第 2 シリコン窒化膜 52 を成膜する。最後に、窒素ガス流量を 20 $sccm$ より小さく設定し、安定状態になったならば第 3 シリコン窒化膜 53 を成膜する。なお、基板前方にシャッタ（不図示）を設け、安定状態になったならばシャッタを開いて成膜を行うようにする。このようにして、引っ張り応力を有する低密度 SiN_x 膜 51、53 と圧縮応力を有する高密度 SiN_x 膜 52 とが交互に積層された保護膜 5 が形成される。

【0023】

なお、上述した説明では、同位置の成膜室 16 内で窒素ガス流量を変えることによって第 1～第 3 シリコン窒化膜 51～53 を順に成膜するようにしたが、例えば、窒素ガス流量が異なる低密度 SiN_x 成膜用 ECR-CVD 装置と高密度 SiN_x 成膜用 ECR-CVD 装置とを用いて保護膜 5 を形成しても良い。すなわち、第 1、第 3 シリコン窒化膜 51、53 を成膜する場合には、窒素ガス流量を 20 $sccm$ より小さく設定された ECR-CVD 装置に基板 1 を搬入し、低密度 SiN_x を成膜する。一方、第 2 シリコン窒化膜 52 を成膜する場合には、窒素ガス流量を 20 $sccm$ より大きく設定された別の ECR-CVD 装置に基板 1 を搬入し、高密度 SiN_x を成膜する。

【0024】

（保護膜 5 の具体例）

・成膜条件

第 1、第 3 シリコン窒化膜 51、53 の場合には、シランガス流量 = 14 $sccm$ 、窒素ガス流量 = 19 $sccm$ 、水素ガス流量 = 1 $sccm$ 、成膜時圧力 = 0.01 torr、マイクロ波パワー = 600 W である。

第 2 シリコン窒化膜 52 場合には、シランガス流量 = 14 $sccm$ 、窒素ガス流量 = 50 $sccm$ 、水素ガス流量 = 1 $sccm$ 、成膜時圧力 = 0.01 torr、マイクロ波パワ

— = 600 Wである。

・膜厚

全膜厚 = 2 μ m

・保護膜5全体での内部応力(残留応力)

— 2.46 $\times 10^6$ (dyn/cm²) ~ +2.02 $\times 10^7$ (dyn/cm²)

【0025】

一方、高密度SiNx膜だけで膜厚2 μ mの保護膜を形成すると、内部応力は10⁹ (dyn/cm²) 位の圧縮応力となる。すなわち、引っ張り応力を有する51、53と圧縮応力を有する膜53とを交互に形成した保護膜5の内部応力は、同じ厚さの高密度SiNx単層膜の内部応力よりも大きさが1/100~1/1000にまで小さくなる。

10

【0026】

上述した実施の形態では3層の交互層を例に説明したが、保護膜5は圧縮応力を有する高密度SiNx層と引っ張り応力を有する低密度SiNx層とを交互に積層した多層構造であれば良い。保護膜5の特徴をまとめると以下ようになる。

【0027】

(a) 引っ張り応力を有する層51、53と圧縮応力を有する層52との交互層としたので、保護膜全体の残留応力を大きく低下させることができる。その結果、保護膜5や金属電極4の剥離を防止することができる。

(b) 高密度SiNxから成る層52を有しているので、防湿性能に優れている。

(c) 高密度プラズマCVD法(ECR-CVD法)において、窒素ガス濃度を変えることにより引っ張り応力を有する層51、53と圧縮応力を有する層52と形成しているので、成膜温度を低く保った状態で保護膜5を形成することができる。その結果、被成膜対象(3)への熱的ダメージを抑えることができる。

20

【0028】

なお、防湿性に関して、低密度SiNx層は構造的に粗いアモルファス構造となっているので、水分の透過性については高密度SiNx層よりも劣るが、水分をトラップするという機能を有している。そのため、高密度SiNx層にピンホール等が生じた場合でも、ピンホールを通過したわずかな水分は低密度SiNx層にトラップされ、有機EL層3への影響を防止できる。

【0029】

3層構造以外の構造として、例えば、図2の第3シリコン窒化膜53を省略して、保護膜5を第1シリコン窒化膜51と第2シリコン窒化膜52とで構成しても良い。この場合、保護膜全体の残留応力は図2に示したもののよりも劣るが、同一膜厚の高密度SiNx単層膜に比べれば大きさが小さくなる。また、高密度SiNxの層(第2シリコン窒化膜52)を備えているので、十分な防湿性能を有している。

30

【0030】

なお、保護膜5を2層や3層の多層構造とする場合、有機EL層3との密着性能との関係から、有機EL層3側は応力の大きさが小さい低密度SiNx層とするのが好ましい。また、シリコン窒化膜51、53を引っ張り応力を有する低密度SiNx層としシリコン窒化膜53を圧縮応力を有する高密度SiNx層としたが、圧縮応力の範囲において高密度と低密度の組み合わせとしても良い。この場合も、高密度SiNxの単層膜よりは残留応力を下げることができ、かつ、十分な防湿性能を得ることができる。

40

【0031】

上述した実施の形態では、被成膜対象として有機EL素子を例に説明したが、他の電子回路素子の保護膜としても適用することができ、同様の効果、すなわち剥離しにくく、防湿性に優れ、保護膜成膜時の回路素子に対する熱的ダメージを抑えることができるという効果を奏することができる。なお、ECR-CVD法を例に説明したが、ECR-CVD法以外の高密度プラズマCVD法によりシリコン窒化膜51~53を成膜しても良い。

【0032】

【発明の効果】

50

以上説明したように、本発明によれば、内部応力が圧縮のものと引っ張りのものとを、または、密度の異なるもの同士を交互に積層して保護膜を形成したので、残留応力の小さな保護膜とすることができる。また、交互層に緻密なシリコン窒化膜を含んでいるので、防湿性に優れている。さらに、交互層を構成するシリコン窒化膜を高密度プラズマCVD法により形成するようにしたので、成膜温度の低温化が図れ、被成膜対象への熱的ダメージを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明による有機EL素子の一実施の形態を示す図であり、有機EL素子の概略構成を示す断面図である。

【図2】保護膜5の断面の拡大図である。

10

【図3】ECR-CVD装置の概略構成図である。

【図4】成膜時の窒素ガス流量と成膜されたSiNx膜の内部応力との関係を示す図である。

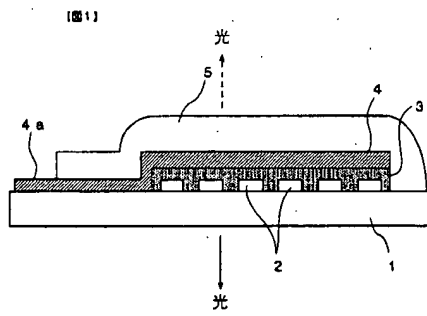
【符号の説明】

- 1 透明ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 有機EL層
- 4 金属電極
- 5 保護膜
- 6 成膜ガス導入系
- 7 A ~ 7 B ガス供給源
- 8 A ~ 8 C マスフローコントローラ
- 1 1 マイクロ波導波管
- 1 2 マイクロ波源
- 1 4 励磁コイル
- 1 5 プラズマ生成室
- 1 6 成膜室
- 1 7 被成膜対象
- 1 8 基板ホルダ
- 5 1 第1シリコン窒化膜
- 5 2 第2シリコン窒化膜
- 5 3 第3シリコン窒化膜

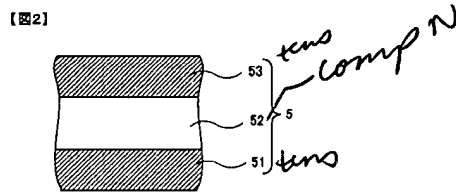
20

30

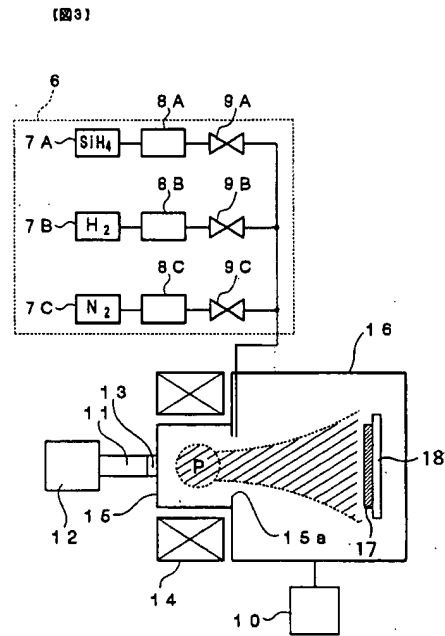
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

